



TITLE:

Design of novel semiconductor
photocatalysts and cocatalysts toward
efficient water splitting under visible light(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Suzuki, Hajime

CITATION:

Suzuki, Hajime. Design of novel semiconductor photocatalysts and cocatalysts toward efficient water splitting under visible light. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21119>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-01に公開→2019-10-01に変更
(2019/3/7)→2020-04-01に変更(2019/10/24)→無期限に変更(2020/7/1);
許諾条件により要約は2019-03-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	鈴木 肇
論文題目	Design of novel semiconductor photocatalysts and cocatalysts toward efficient water splitting under visible light（高効率可視光水分解を目指した新規半導体光触媒および助触媒の設計）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、可視光照射下において水を水素と酸素へ分解可能な高効率水分解系の構築を目的とし、新規半導体光触媒および助触媒の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は9章で構成されている。</p> <p>第1章では、二種のタングステン酸 H_2WO_4 および H_4WO_5 が可視光照射下において水を酸化して酸素を生成できる安定な光触媒材料であることを初めて見出し、これらを酸素生成系光触媒として用い、水素生成系光触媒と組み合わせることにより、可視光照射下における二段階励起型水分解を実証している。これらタングステン酸のうち H_2WO_4 は、高活性な可視光酸素生成用光触媒として知られる WO_3 よりもバンドギャップが狭いため、より長波長の可視光まで利用することができることを示し、この長波長吸収の主要因が伝導帯のバンド分散度の差による伝導帯下端レベルの低下にあることを第一原理計算の結果等から明らかにしている。</p> <p>第2章では、7 価のレニウムイオン（Re^{7+}）を主構成元素とする酸化物半導体が光触媒として機能することを初めて見出している。単純な酸化レニウムが水溶液中で容易に溶解するのに対し、複合型の M_3ReO_8 ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) は安定であり、500–550 nm までの可視光を吸収して水から酸素を生成することを示している。電気化学測定および第一原理計算の結果から、主に $\text{Re } 5d$ 軌道が伝導帯下端を形成することにより、可視光吸収が発現していることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、新規可視光応答型光触媒として、Pb および Bi を構成元素として含む一連のオキシハライドを探索し、シレン構造を有する PbBiO_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) が可視光吸収とともに水分解に適したバンド位置を有することを見出している。Pb を含まない類似化合物 SrBiO_2Cl、BaBiO_2Cl との各種物性比較および第一原理計算の結果から、PbBiO_2X 化合物では $\text{Pb } 6s$ 軌道と $\text{O } 2p$ 軌道の混成によって価電子帯上端位置が引き上げられていることが示され、これまで不活性として見なされてきた $\text{Pb } 6s$ 軌道の電子がバンド形成に重要な役割を果たしていることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、第3章で見出した PbBiO_2X と層構造の積層パターンが異なる層状オキシハライド $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) を合成し、リートベルト解析によって $\text{PbBi}_3\text{O}_4\text{X}_3$ の構造を新たに決定している。この構造を元に行った第一原理計算の結果から酸化物層とハロゲン層のスタッキングのパターンの違いや構成カチオンの比率が、価電子帯のバンド構造や光触媒活性に大きく影響を与えることを明らかにしている。</p>			

第5章では、カチオン交換能を有する層状金属酸化物の一種である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を基本物質とし、層の剥離による再構築や担持助触媒の最適化を通じて酸素生成活性の向上を図り、 IO_3^-/I^- もしくは $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ をレドックス対として用いる紫外光二段階水分解システムの構築を検討している。このような層状化合物光触媒を二段階励起型水分解系に用いる場合には、組み合わせるレドックスに応じた構造設計および助触媒修飾が重要であることを明らかにし、適切に設計した化合物を用いることで定常的かつ高効率な二段階水分解反応が進行することを実証している。

第6章では、 $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ など層状化合物に窒素をドーピングすることによる可視光応答化を試み、 Rb 過剰で窒化反応を行うと不純物の生成が抑制され活性が向上することを見出している。さらに層間のカチオン交換能を活かして層間に Pt ナノ粒子を選択的に担持すると、 I_3^- などアニオン性のレドックスは層間には侵入できずこれらの再還元が抑制され、層間水和水またはプロトンが選択的に還元されることで定常的な可視光 H_2 生成が進行することを実証している。

第7章では、 Nb 系層状金属酸化物 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{KCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ への窒素ドーピングによる可視光応答化に取り組んでいる。 Nb 系酸化物に NH_3 気流中の高温処理による窒素ドーピングを行うと、 NH_3 が解離して生じる H_2 によって Nb^{5+} 種の還元が起こり光触媒活性が大幅に低下するという課題に対し、 KCl フラックス存在下で NH_3 処理を行うことにより、この Nb^{5+} 種の還元が抑制されて高い可視光活性を有する N ドープ型 Nb 系層状金属酸化物が合成できることを見出している。さらに KCl フラックスを用いることで、層間 K^+ の減少も抑制されるため、可視光照射下において従来の試料に比べて酸素および水素生成活性を3～4倍向上させることに成功している。

第8章では、 IO_3^-/I^- をレドックスに用いた二段階水分解系でしばしば律速となる、酸素生成用光触媒上における IO_3^- の還元の高い触媒活性を示す新規 Ru 種助触媒の開発に取り組んでいる。 RuCl_3 水溶液中でのイオン吸着という極めてシンプルな手法によって生成する酸化ルテニウム水合物 ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 種が、従来の RuO_2 助触媒よりも IO_3^- の還元に対して高い触媒活性を示し、 WO_3 光触媒上における酸素生成速度を劇的に向上させることを見出すとともに、非加熱の担持法であることから、熱的に不安定な各種の光触媒材料の活性向上に有効な手段であることを明らかにしている。

第9章では、アークプラズマ蒸着 (APD) 法を用いた助触媒担持法の開発に取り組んでいる。 TiO_2 や TaON 光触媒に APD 法を用いて Pt 助触媒を担持したところ、高分散でサイズの均一な Pt 種助触媒の担持に成功している。得られた試料は犠牲還元剤存在下で高い水素生成速度を示し、従来の含浸法や光析出法によって調製した試料よりも高い活性を示している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、可視光照射下において水を水素と酸素へ分解可能な高効率水分解系の構築を目的とし、新規半導体光触媒および助触媒の開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は序論および9章で構成され、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、結晶構造によって伝導帯のバンド分散度に違いが生じることに着目し、タングステン酸が従来の酸化タングステンより長波長の可視光を吸収して水を酸化できる光触媒となることを初めて示した。第2章では、伝導帯構成のカチオン種として7価のレニウムイオンに着目し、これを含む複合酸化物が可視光照射下において安定な光触媒として機能することを初めて示している。第3章および4章では、層状鉛系酸ハロゲン化物の価電子帯上端が鉛の6s軌道と酸素2p軌道の混成によって引き上げられて可視光吸収が発現していること、さらには層の積層パターンを変えることによりバンド構造を制御可能であることを見出すとともに、酸素が価電子帯上端を占める化合物群が安定な可視光応答性光触媒となることを示している。第5章では、層状金属酸化物のナノ層空間を反応場として用いることに着目し、層の剥離・再凝集など反応条件に合わせた構造設計により、その反応効率が向上することを示している。第6章ではバンドギャップの大きいタンタル系層状酸化物に窒素ドーピングを行って可視光応答性を付与し、さらに層間を反応場として用いることにより、可視光照射下での水素生成を実証するに至っている。第7章では、酸化物前駆体をアンモニア気流中で加熱する通常の手法ではカチオン種が還元されて半導体特性が失われるニオブ系層状金属酸化物に対し、塩化カリウムフラックス中で加熱する新規窒素ドーピング法を適用し、高活性な可視光応答型光触媒の開発に成功している。第8章では二段階励起型水分解系のレドックスとして用いられるヨウ素酸イオンの還元の高い活性を示めす水酸化ルテニウム系の助触媒と担持法を新たに開発し、これらが熱的に不安定な非酸化物系光触媒の活性向上に極めて有効な手段であることを明らかにしている。第9章ではアークプラズマ蒸着を用いた新規な助触媒担持法の開発を検討し、各種金属ナノ粒子が高分散に担持されることにより、光触媒中に生成した光キャリアの利用効率が飛躍的に向上することを示している。

本論文は、高活性可視光応答型光触媒を開発する際に重要であるバンドレベルの制御、電荷分離・移動効率の向上、表面反応の促進に関して、新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年2月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。